

(7)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-048817

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C07C 27/00
B01J 23/88
C07C 45/35
C07C 47/22
C07C 51/25
C07C 57/05
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-221428

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1999

(72)Inventor : TANIMOTO MICHIO
YUNOKI HIROMI
HIRONAKA HIDEYUKI
KIMURA NAOMASA

(54) METHOD FOR PRODUCING ACROLEIN AND ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing acrolein and acrylic acid, by which the acrolein and the acrylic acid can be obtained in high yields, by oxidizing propylene in the presence of a Mo-Bi-Fe based compound oxide catalyst in fixed bed multitubular type reactors in which the catalyst layers are divided into plural catalyst layers, respectively, where the catalyst changed in the contents of Bi and Fe is charged so that the contents of the Bi and the Fe are decreased from inlets for the gas of the raw material to exits.

SOLUTION: This method for producing acrolein and acrylic acid comprises catalytically oxidizing propylene with molecular oxygen (-containing gas) in a gaseous phase in the presence of a compound oxide catalyst of the formula: $\text{MoaWbBicFedAeBfCgDhOx}$ (A is Co or Ni; B is P, Bb or the like; C is an alkali metal or Ti; D is Si, Al or the like; (a) to (h) and (x) are each the atomic numbers of Mo to O, respectively; when (a) is 12, (b) is 0 to 5; (c) is 0.1 to 10; (d) is 0.1 to 10; (e) is 1 to 20; (f) is 0 to 5; (g) is 0.001 to 3; (h) is 0 to 30; and (x) is a number determined by an oxidation state) in fixed bed multitubular type reactors whose catalyst layers are divided into two or more layers in the tube axis directions, respectively, and in which the catalyst changed in the contents of Bi and Fe is charged so that the contents of the Bi and the Fe are decreased from inlets for the gas of the raw material to exits.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48817

(P2001-48817A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI	テーマコード (参考)
C07C 27/00	330	C07C 27/00	330 4H006
B01J 23/88		B01J 23/88	X 4H039
C07C 45/35		C07C 45/35	
47/22		47/22	A
51/25		51/25	

審査請求 未請求 請求項の数 5 0L (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願 平11-221428	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成11年8月4日 (1999.8.4)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(72) 発明者	谷本 道雄
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
			の1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	柚木 弘己
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
			の1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	弘中 秀幸
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
			の1 株式会社日本触媒内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクロレインおよびアクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

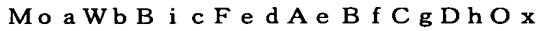
【課題】 Mo-Bi-Fe 系複合酸化物触媒の存在下にプロピレンを気相酸化して、長期にわたり安定して、かつ高収率でアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法を提供する。

【解決手段】 (1) 各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた反応帯に、(2) Bi および Fe の量を変更した触媒を、(3) 原料ガス入口から出口に向かって Bi および Fe の量が少なくなるように充填する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固定床多管型反応器を用いてプロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法において、

(イ) 触媒として下記一般式 (I)



(式中、Mo はモリブデン、W はタングステン、Bi はビスマス、Fe は鉄、A はコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種の元素、B はリン、アンチモン、ホウ素、スズ、セリウム、ニオブ、鉛、クロムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、C はアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、D はシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、O は酸素を表し、a、b、c、d、e、f、g、h および x はそれぞれ Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D および O の原子数を表し、a = 12 のとき、b = 0 ~ 5、c = 0.1 ~ 10、d = 0.1 ~ 10、e = 1 ~ 20、f = 0 ~ 5、g = 0.001 ~ 3、h = 0 ~ 30、x は各々の元素の酸化状態によって定まる数値である) で表される複合酸化触媒を用い、(ロ) 各反応管内の触媒層を管軸方向に 2 層以上に分割して設けた反応帯に、(ハ) Bi および Fe の量を変更した触媒を、(ニ) 原料ガス入口から出口に向かって Bi および Fe の量が少なくなるように充填することを特徴とするアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

【請求項 2】 原料ガス入口側から出口に向かって Bi および Fe の量がガス出口側に隣接する触媒に対して 1 より多く 100 以下の比率になるようにする請求項 1 記載のアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

【請求項 3】 A 群元素の量を変更した触媒を原料ガス入口から出口に向かって A 群成分の量が多くなるように充填する請求項 1 または 2 記載のアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

【請求項 4】 原料ガス入口から出口に向かって A 群元素の量がガス入口側に隣接する触媒に対して 1 より多く 5 以下の比率になるように充填する請求項 3 記載のアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

【請求項 5】 反応帯の数が 2 または 3 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアクロレインおよびアクリル酸の製造方法に関し、詳しくはモリブデン-ビスマス-鉄系酸化触媒の存在下にプロピレンを気相酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレンを気相酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造するにあたっては、通常、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含有する複合酸化触媒が用いられている。

【0003】 このモリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化触媒の欠点の一つは、反応系に水蒸気が存在する場合、モリブデン成分が昇華しやすく、特に高温においてモリブデン成分の昇華が助長されることである。また、プロピレンの酸化反応のように発熱を伴う反応においては、触媒層に局所的な異常高温部（ホットスポット）が発生し、よりモリブデン成分が昇華しやすい環境を与える結果となる。さらに、これら昇華したモリブデン成分が温度の低い部位に蓄積し、触媒層の圧力損失上昇を招き、結果としてホットスポット温度を更に上げることになる。

【0004】 このような問題を解決することを目的として、多数の改善されたモリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化触媒、あるいはアクロレインおよびアクリル酸の製造方法が提案されている。例えば、特開昭 55-113730 号公報には、触媒層を 2 つ以上に分割し、カリウム、ルビジウムなどのアルカリ金属の含量を変えて活性を制御したモリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化触媒を用い、原料ガス入口から出口に向かって活性のより高い触媒を充填するという方法が記載されている。

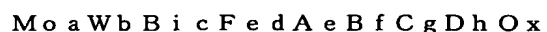
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これら従来のモリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化触媒、あるいはアクロレインおよびアクリル酸の製造方法はそれなりに問題を解決したものであるが、なおモリブデン成分の昇華を抑制して、長期にわたり安定して、かつ高収率でアクロレインおよびアクリル酸を製造し得る、モリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化触媒を用いたアクロレインおよびアクリル酸の製造方法の開発が望まれている。

【0006】 かくして、本発明の目的は、モリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化触媒の存在下にプロピレンを気相酸化して、長期にわたり安定して、かつ高収率でアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的は次のようにして解決できることがわかった。すなわち、本発明は、固定床多管型反応器を用いてプロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法において、(イ) 触媒として下記一般式 (I)



(式中、Mo はモリブデン、W はタングステン、Bi はビスマス、Fe は鉄、A はコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種の元素、B はリン、アンチモン、ホウ素、スズ、セリウム、ニオブ、鉛、クロムおよ

び亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Cはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f、g、hおよびxはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表し、 $a=12$ のとき、 $b=0\sim5$ 、 $c=0.1\sim10$ 、 $d=0.1\sim10$ 、 $e=1\sim20$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0.001\sim3$ 、 $h=0\sim30$ 、xは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である）で表される複合酸化物触媒を用い、(ロ)各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた反応帯に、(ハ)BiおよびFeの量を変更した触媒を、(ニ)原料ガス入口から出口に向かってBiおよびFeの量が少なくなるようにに充填することを特徴とするアクロレインおよびアクリル酸の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用する、一般式(I)で表されるモリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化物触媒それ自体は公知であり、公知の方法により調製することができる。

【0009】本発明は、固定床多管型反応器の各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して2以上の反応帯、通常、2または3の反応帯を設け、これら反応帯に、ビスマスおよび鉄の合計含量（以下、「ビスマス・鉄含量」という）を変更して用意した2種類以上の触媒を、原料ガス入口から出口に向かってビスマス・鉄含量が小さくなるようにに充填することを特徴とするものである。

【0010】2つの反応帯を設けた場合を例に挙げて説明すると、ビスマス・鉄含量が異なる2種類の触媒を調製し、反応ガス入口側の反応帯（以下、「前段反応帯」という）にはビスマス・鉄含量が大きい触媒を充填し、出口側の反応帯（以下、「後段反応帯」という）にはビスマス・鉄含量が小さい触媒を充填する。

【0011】本発明で使用する触媒におけるビスマス・鉄含量とは、一般式(I)で定義されるように、モリブデンに対する原子比で、モリブデン12に対し0.2～20の範囲にある。したがって、モリブデン12に対する原子比0.2～20の範囲内でビスマス・鉄含量の異なる2種類の触媒を調製し、ビスマス・鉄含量の大きい触媒を前段反応帯に、またビスマス・鉄含量の小さい触媒を後段反応帯に充填すればよい。

【0012】前段反応帯に充填する触媒（以下、「前段触媒」という）のビスマス・鉄含量と後段反応帯に充填する触媒（以下、「後段触媒」という）のビスマス・鉄含量の違いの程度については、前段触媒のビスマス・鉄含量をM1（ただし、モリブデン12に対する原子比）、後段触媒のビスマス・鉄含量をM2（ただし、モリブデン12に対する原子比）とすると、 $1 < M1/M2$

≤ 100 、好ましくは1、 $1 \leq M1/M2 \leq 20$ 、より好ましくは1、 $25 \leq M1/M2 \leq 10$ となるようにするのがよい。

【0013】なお、前段触媒のビスマス・鉄含量が後段触媒のビスマス・鉄含量と同じか、あるいは少ないと

($M1/M2 \leq 1$)、モリブデン成分の昇華を制御することが困難となり、一方 $100 < M1/M2$ では、目標とする触媒性能が得られず、反応温度の上昇を招き、モリブデン成分の昇華を助長することになって好ましくない。

【0014】したがって、本発明の好ましい態様においては、 $1 < M1/M2 \leq 100$ である前段触媒および後段触媒を調製し、これらをそれぞれ前段反応帯および後段反応帯に充填する。

【0015】また、本発明においては、一般式(1)のA群元素の含量が異なる2種類の触媒を調製し、これらを原料ガス入口側から出口に向かってA群元素含量が大きくなるようにに充填するのが好ましい。すなわち、モリブデン12に対する原子比1～20の範囲内でA群元素含量の異なる2種類の触媒を調製し、A群元素含量の小さい触媒を前段反応帯に、またA群元素含量の大きい触媒を後段反応帯に充填すればよい。

【0016】より具体的には、前段触媒のA群元素含量をN1（ただし、モリブデン12に対する原子比）、後段触媒のA群元素含量をN2（ただし、モリブデン12に対する原子比）とすると、 $0.01 \leq N1/N2 \leq 1$ 、好ましくは $0.05 \leq N1/N2 \leq 1$ 、より好ましくは $0.1 \leq N1/N2 \leq 1$ となるようにするのがよい。

【0017】したがって、本発明のより好ましい態様においては、 $1 < M1/M2 \leq 100$ であって、しかも $0.01 \leq N1/N2 \leq 1$ である前段触媒および後段触媒を調製し、これらをそれぞれ前段反応帯および後段反応帯に充填する。

【0018】なお、反応帯が3つの場合、反応ガス入口側の触媒、中央の触媒および反応ガス出口側の触媒のビスマス・鉄含量をそれぞれM1、M2およびM3とすると、 $1 < M1/M2 \leq 100$ 、 $1 < M2/M3 \leq 100$ となるようにすればよい。同様に、反応ガス入口側の触媒、中央の触媒および反応ガス出口側の触媒のA群元素含量をそれぞれN1、N2およびN3とすると、 $0.01 \leq N1/N2 \leq 1$ 、 $0.01 \leq N2/N3 \leq 1$ となるようにすればよい。

【0019】本発明で使用する触媒の形状、大きさなどについても特に制限はなく、公知の形状、大きさなどから適宜選ぶことができる。例えば、形状についていえば、球状、円柱状、リング状などのいずれでもよい。

【0020】本発明で使用する触媒の調製方法には特に制限はなく、通常、各元素成分を含有する供給源化合物の所要量を水性媒体中に適宜溶解あるいは分散し、加熱攪拌した後、蒸発乾固、乾燥、粉碎した後、得られた粉体を押出し成型、造粒成型などの成型方法により任意の

形状に成型して得られる。この際、触媒の強度、粉化度を改善する効果があるとして一般に知られているガラス繊維などの無機繊維、各種ウイスキーなどを添加してもよい。また、触媒物性を再現よく制御するために、硝酸アンモニウム、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ステアリン酸など一般に粉体結合剤として知られている添加物を使用することもできる。

【0021】本発明においては、一般式(I)で表される複合酸化物をそれ自体単独で使うことができるが、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミニウムスポンジ、シリカーチタニアなど一般に不活性担体として知られている担体に担持して使用してもよい。この際もまた、触媒の強度などを改善するために前記の無機繊維などを添加しても、あるいは触媒物性を再現よく制御するために前記の硝酸アンモニウムなどの添加剤を使用することもできる。

【0022】これら成型体あるいは担持体を、例えば、空気流通下に300～600℃の温度で1～10時間程度焼成して本発明で使用する触媒が得られる。

【0023】本発明の酸化反応には特に制限はなく、プロピレンの気相接触酸化によりアクロレインおよびアクリル酸を製造する際に一般に用いられている方法によって行うことができる。例えば、プロピレン1～15容量%、分子状酸素3～30容量%、水蒸気0～60容量%、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガス20～80容量%などからなる混合ガスを上記各反応管の触媒層に250～450℃、0.1～1MPaの加圧下、空間速度(SV)300～5000hr⁻¹で導入すればよい。また、反応器については、一般の固定床反応器、流動床反応器あるいは移動床反応器が用いられる。

【0024】

【発明の効果】本発明の方法によれば、モリブデン成分の昇華を効果的に抑制することができる。これにより、触媒性能を長期間安定して維持することができ、したがってプロピレンからアクロレインおよびアクリル酸を長期にわたり安定して、かつ高収率で製造することができる。

【0025】また、昇華したモリブデン成分の蓄積、ひいては触媒層の圧力損失の上昇が抑制されるため、ユーティリティコスト、例えばコンプレッサの電気代を低減させることができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、プロピレン転化率、選択率、収率およびΔP(kPa)の定義は次のとおりである。

【0027】プロピレン転化率(モル%)=(反応したプロピレンのモル数/供給したプロピレンのモル数)×100

* 選択率(モル%)=(生成したアクロレインおよびアクリル酸のモル数/反応したプロピレンのモル数)×100

収率(モル数)=(生成したアクロレインおよびアクリル酸のモル数/供給したプロピレンのモル数)×100

ΔP(kPa)=反応器入口圧-反応器出口圧

実施例1

(触媒調製)水3000mlを加熱攪拌しながらその中にパラモリブデン酸アンモニウム1000gおよびパラタングステン酸アンモニウム26gを溶解した。別に水1000mlに硝酸コバルト687gおよび硝酸第二鉄191gを溶解した。また、硝酸ビスマス275gを濃硝酸50gおよび水200gの硝酸水溶液に溶解した。得られた2つの水溶液を上記別途調製した水溶液に滴下、混合した。次いで、硝酸カリウム2.4gを水50mlに溶解した水溶液および20重量%濃度のシリカゾル142gを順次添加、混合した。

【0028】このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌し、蒸発乾固、乾燥した。得られた固形物を粉砕し、直径6mm、長さ6.6mmの円柱状に成型した後、空気流通下460℃で8時間焼成して触媒(1)を得た。この触媒(1)の組成(酸素を除いた原子比、以下同じ)は次のとおりであった。

【0029】Mo12W0.2Bi1.2Fe1Co5K0.05Si1

上記触媒(1)の調製法において、硝酸ビスマスの量を572gに、また硝酸第二鉄の量を381gに変更した以外は触媒(1)と同様に触媒(2)を調製した。この触媒(2)の組成は次のとおりであった。

【0030】Mo12W0.2Bi2.5Fe2Co5K0.05Si1

(酸化反応)直径25mmのステンレス製反応管の原料ガス入口側に上記触媒(2)500mlを充填し、原料ガス出口側に触媒(1)1000mlを充填した。上記反応管入口からプロピレン8容量%、酸素14容量%、水蒸気10容量%および窒素などからなる不活性ガス68容量%の混合ガスを接触時間2.4秒で導入し、8,000時間にわたって反応を継続した。反応初期の性能および8,000時間経過時の性能を表1に示す。

【0031】比較例1

実施例1において、触媒(1)1500mlのみを使用した以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0032】比較例2

実施例1において、触媒(2)1500mlのみを使用した以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

*

	反応時間	反応温度 (°C)	転化率 (モル%)	選択率 (モル%)	収率 (モル%)	ΔP (kPa)
実施例1	初期	310	98.4	94.7	93.2	20.0
	8,000	325	98.2	94.9	93.2	22.0
比較例1	初期	300	98.5	92.2	90.8	19.5
	8,000	315	98.4	90.4	89.0	30.0
比較例2	初期	310	79.7	95.8	76.4	21.0
	8,000	325	81.0	95.6	77.4	21.5

【0034】実施例2

(触媒調製) 水3000mlを加熱攪拌しながらその中にパラモリブデン酸アンモニウム1000gおよびパラ
10 タングステン酸アンモニウム26gを溶解した。別に水
1000mlに硝酸コバルト481g、硝酸ニッケル4
80gおよび硝酸第二鉄286gを溶解した。また、硝
酸ビスマス412gを濃硝酸50gおよび水200gの
硝酸水溶液に溶解した。得られた2つの水溶液を上記別
途調製した水溶液に滴下、混合した。次いで、硝酸カリ
ウム3.8gを水50mlに溶解した水溶液および20
重量%濃度のシリカゾル142gを順次添加、混合し
た。

【0035】このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌
20 し、蒸発乾固、乾燥した。得られた固形物を粉碎し、外
径6mm、内径2mm、長さ6.6mmのリング状に成
型した後、空気流通下480℃で8時間焼成して触媒
(3)を得た。この触媒(3)の組成は次のとおりであ
った。

【0036】

Mo12W0.2Bi1.8Fe1.5Co3.5Ni3.5K0.08Si1*

* 上記触媒(3)の調製法において、硝酸コバルトの量を
343gに、硝酸ビスマスの量を687gに、また硝酸
ニッケルの量を343gに変更した以外は触媒(3)と
同様にして触媒(4)を調製した。この触媒(4)の組
成は次のとおりであった。

【0037】

Mo12W0.2Bi3Fe1.5Co2.5Ni2.5K0.08Si1

(酸化反応) 実施例1において触媒(2)の代わりに触
媒(4)を、触媒(1)の代わりに触媒(3)を用いて
実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

【0038】比較例3

実施例2において、触媒(3)1500mlのみを使用
した以外は実施例2と同様に反応を行った。結果を表2
に示す。

【0039】比較例4

実施例2において、触媒(4)1500mlのみを使用
した以外は実施例2と同様に反応を行った。結果を表2
に示す。

【0040】

【表2】

	反応時間	反応温度 (°C)	転化率 (モル%)	選択率 (モル%)	収率 (モル%)	ΔP (kPa)
実施例2	初期	310	98.3	95.3	93.7	16.7
	8,000	320	98.2	95.2	93.5	17.5
比較例3	初期	300	98.7	92.5	91.3	16.9
	8,000	310	98.8	90.8	89.7	23.7
比較例4	初期	310	80.1	96.0	76.9	16.2
	8,000	320	77.4	96.3	74.5	16.4

【0041】実施例3

水3000mlを加熱攪拌しながらその中にパラモリブ
デン酸アンモニウム1000gおよびパラタングステン
酸アンモニウム26gを溶解した。別に水1000ml
に硝酸コバルト756g、硝酸ニッケル412gおよび
硝酸第二鉄191gを溶解した。また、硝酸ビスマス2
29gを濃硝酸50gおよび水200gの硝酸水溶液に
40 溶解した。得られた2つの水溶液を上記別途調製した水
溶液に滴下、混合した。次いで、硝酸セシウム1.8g
を水50mlに溶解した水溶液、更に20重量%濃度の
シリカゾル142gを順次添加、混合した。

【0042】このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌
し、蒸発乾固、乾燥した。得られた固形物は粉碎後、外
径6mm、内径2mm、長さ6.6mmのリング状に成
型した後、空気流通下480℃で8時間焼成して触媒

(5)を得た。この触媒(5)の組成は次のとおりであ
50

った。

【0043】

Mo12W0.2Bi1Fe1Co5.5Ni3Cs0.02Si1

上記触媒(5)の調製法において、硝酸ビスマスの量を
572g、硝酸第二鉄の量を381g、硝酸ニッケルの
量を137g、また硝酸コバルトの量を550gとした
以外は触媒(5)と同様にして触媒(6)を調製した。
この触媒(6)に組成は次のとおりであった。

【0044】

Mo12W0.2Bi2.5Fe2Co4Ni1Cs0.02Si1

更に上記触媒(6)の調製法において硝酸ビスマスの量
を801g、硝酸第二鉄の量を572g、硝酸ニッケル
の量を0gおよび硝酸コバルトの量を343gとした以
外は触媒(6)と同様にして触媒(7)を調製した。こ
の触媒(7)の組成は次のとおりであった。

【0045】

Mo12W0.2Bi3.5Fe3Co2.5Cs0.02Si1

(酸化反応) 直径25mmのステンレス製反応管の原料ガス入口側から原料ガス出口側に向かって上記触媒

(7) 500ml、触媒(6) 500ml、触媒(5) 500mlの順に充填した。上記反応管入口からプロピレン10容量%、酸素16容量%、水蒸気10容量%および窒素などからなる不活性ガス64容量%の混合ガスを接触時間2.4秒で導入し、8,000時間にわたって反応を継続した。反応初期の性能および8,000時間経過時の性能を表3に示す。

【0046】比較例5

実施例3において、触媒(5) 1500mlのみを使用*

*した以外は実施例3と同様に反応を行った。結果を表3に示す。

【0047】比較例6

実施例3において、触媒(6) 1500mlのみを使用した以外は実施例3と同様に反応を行った。結果を表3に示す。

【0048】比較例7

実施例3において、触媒(7) 1500mlのみを使用した以外は実施例3と同様に反応を行った。結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

	反応時間	反応温度 (°C)	転化率 (モル%)	選択率 (モル%)	収率 (モル%)	ΔP (kPa)
実施例3	初期	310	98.1	94.3	92.5	17.3
	8,000	320	97.9	94.4	92.4	19.7
比較例6	初期	ホットスポット温度が著しく上昇し、反応継続不可能				
	8,000	310	82.4	94.6	78.0	17.0
比較例7	初期	320	80.4	95.3	76.6	17.8
	8,000	310	70.3	95.6	67.2	17.3
		320	68.7	95.7	65.7	17.5

【0050】実施例4

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(3)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表4に示す。

【0051】実施例5

※実施例1において、触媒(2)の代わりに触媒(6)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表4に示す。

【0052】

【表4】

	反応時間	反応温度 (°C)	転化率 (モル%)	選択率 (モル%)	収率 (モル%)	ΔP (kPa)
実施例4	初期	310	98.1	94.7	92.9	17.7
	8,000	321	98.3	94.4	92.8	19.2
実施例5	初期	310	98.0	94.6	92.7	18.9
	8,000	325	98.1	94.2	92.4	20.8

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 07 C 57/05

C 07 C 57/05

// C 07 B 61/00

3 0 0

C 07 B 61/00

3 0 0

(72) 発明者 木村 直正

★ F ターム(参考) 4H006 AA02 AC45 AC46 BA08 BA09

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

BA10 BA11 BA12 BA13 BA14

1 株式会社日本触媒内

★

BA19 BA20 BA21 BA30 BA55

BA82 BC10 BC11 BC18 BE30

BQ10 BS10

4H039 CA62 CA65 CC30